

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 17日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750055

研究課題名（和文） ケイ素配位子を持つ鉄錯体による窒素分子の捕捉とヒドラジンへの変換反応の開発

研究課題名（英文） Development of Coordinatively Unsaturated Iron Complexes Having Organosilyl Ligands for Activation of Molecular Dinitrogen

研究代表者

砂田 祐輔（SUNADA YUSUKE）

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：70403988

研究成果の概要（和文）：ハーバーボッシュ法は工業的に重要な窒素固定化法であるが、エネルギー多消費型のプロセスであるため、より温和な条件下での窒素分子の固定・変換法の開発が求められている。本研究課題では、強い電子供与性を示すケイ素配位子を持つ鉄錯体を構築することで、窒素分子を容易に捕捉可能であることを見出し、得られた鉄錯体の構造・反応性について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Dinitrogen fixation mediated by homogeneous transition metal complexes is one of the most important process from both academic and industrial point of view. In this research, molecular dinitrogen was revealed to be captured by iron complex bearing the chelating organosilyl ligand. Namely, reaction of 2 equivalent of 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene with  $[\text{Fe}(\text{mesityl})_2]_2$  in aromatic solvent under nitrogen atmosphere afforded the dinuclear bis(organosilyl)iron complexes,  $[(\eta^6\text{-arene})\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2)]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)$ , that have a end-on bound bridging dinitrogen ligand. The dinitrogen unit easily dissociated from the Fe center to generate the mononuclear  $(\eta^6\text{-arene})\text{Fe}(\text{II})(\text{Si})_2\text{L}$  or  $(\eta^6\text{-arene})\text{Fe}(\text{IV})(\text{Si})_2\text{H}_2$  complexes by the reactions with CO,  $\text{PPh}_3$ , and  $\text{H}_2$ .

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2000000	600000	2600000
2011年度	1200000	360000	1560000
年度			
年度			
年度			
総計	3200000	960000	4160000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：鉄錯体・ケイ素配位子・配位不飽和錯体・窒素分子・分子活性化・窒素固定

## 1. 研究開始当初の背景

窒素分子の水素化によるアンモニアへの変換は、工業的には酸化鉄などの固体触媒を用いるハーバーボッシュ法により、高温（400～700度）、高圧（200～1000気圧）という過酷な条件下で達成されている。この反応は、反応の進行のために多量のエネルギーの供給を必要とするエネルギー多消費型プロセス

である。そのため、温和な条件下での窒素分子の変換反応の開発が強く望まれており、Haber-Bosch法で利用される鉄を用いた錯体化学的な基礎研究が必要とされている。

人工的に構築した錯体上での窒素分子の固定化に関する試みとしては、特に前周期金属錯体において精力的な研究がなされており、ChirikらによるZr錯体を用いた窒素分子

の捕捉と水素化(Chirik et al. *Nature* **2004**, 427, 527-530)や、Schrock らによるトリアミドアミン配位子を持つモリブデン錯体による窒素分子の捕捉と逐次的なプロトン化および電子移動によるアンモニアへの触媒的変換、など優れた研究例がある。一方、鉄錯体に関しては、窒素固定化に関する研究は遅れており、少数の窒素捕捉錯体の合成例が知られているに留まっており、それらの反応性についてはあまり検討されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、キレート型ケイ素配位子が鉄中心に強く電子供与し、かつ強固な骨格を与える性質に注目し、キレート型ケイ素配位子を持つ鉄錯体を用いた窒素分子の捕捉を達成する。その後、捕捉した窒素分子の結合次数等に関する知見を分光化学的手法により収集すると共に、各種有機基質との反応性を検証し、窒素分子捕捉錯体の性質・反応性について明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1)ケイ素配位子を持つ鉄錯体による窒素分子の捕捉

本研究では、鉄中心に強く電子供与し、かつ強固な骨格を与えるケイ素配位子として、キレート型ケイ素配位子として機能するジシリルベンゼンに注目した。そこで、ジシリルベンゼンを配位子として有する鉄錯体の合成とこの錯体による窒素分子の捕捉について検討した。

### (2)窒素分子捕捉錯体における捕捉窒素の結合次数等に関する調査

上で得られた窒素捕捉錯体について Raman や IR スペクトルにおける架橋 N<sub>2</sub> 分子の伸縮振動、X 線構造解析による N-N 間の距離から、捕捉窒素分子の結合次数や鉄中心の電子状態の評価を行った。

### (3)窒素分子捕捉錯体の反応性の検証

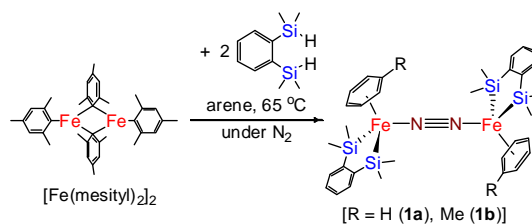
上で得られた窒素分子捕捉錯体の反応性を検証すべく、まず CO や PR<sub>3</sub> などの 2 電子供与配位子との反応より、捕捉窒素分子の置換活性に関する知見を収集した。また、水素分子との反応や、アルケンやアルキンなどの不飽和有機基質に対する反応性も併せて検討した。

## 4. 研究成果

### (1)ケイ素配位子を持つ鉄錯体による窒素分子の捕捉

配位不飽和鉄(II)二核錯体である [Fe(mesityl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を出発原料として、ベンゼンもしくはトルエン中、窒素雰囲気下で、1,2-bis(dimethylsilyl)benzene と反応させた。反

応後、再結晶操作を行うことにより、ジシリルベンゼン配位子を有する二つの鉄(II)中心により窒素分子を捕捉した鉄二核錯体(**1a**, **b**)をそれぞれ収率 26, 28% で得た(Scheme 1)。



(Scheme 1)

錯体(**1a**, **b**)の構造はそれぞれ各種スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析により明らかにした。錯体(**1b**)の分子構造を Figure 1 に示す。錯体(**1a**, **b**)は窒素分子により鉄間が架橋された二核構造を持ち、それぞれの鉄上にキレート型ケイ素配位子を持つ構造を有することが明らかとなった。さらに、それぞれの鉄上には反応溶媒として用いた benzene もしくは toluene が η<sup>6</sup>-配位しており、この錯体は鉄錯体ではほとんど前例のない、(η<sup>6</sup>-arene)Fe 骨格を持つハーフサンドイッチ型の鉄錯体としても興味深いものである。

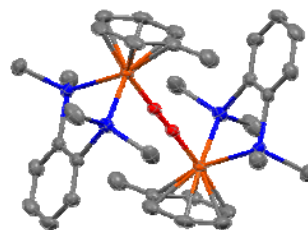


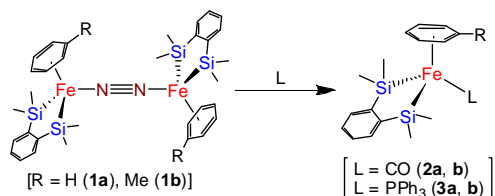
Figure 1. 錯体(**1b**)の分子構造

### (2)窒素分子捕捉錯体における捕捉窒素の結合次数等に関する調査

得られた錯体(**1a**, **b**)において、IR スペクトルでは架橋窒素の伸縮振動が ν<sub>N=N</sub> = 2080 cm<sup>-1</sup> (**1a**)、2067 cm<sup>-1</sup> (**1b**)にそれぞれ観測された。一方、ラマンスペクトルにおいては、ν<sub>N=N</sub> = 2035 cm<sup>-1</sup> (**1a**)、2022 cm<sup>-1</sup> (**1b**)に架橋窒素の伸縮振動に帰属される吸収が観測された。これらの結果は、窒素架橋鉄(II)二核錯体としては一般的な値である。また、錯体(**1a**, **b**)錯体において、N-N 間の結合距離は 1.119(3) Å (**1a**)、1.126(3) Å (**1b**)であり、遊離の窒素分子と大きな違いは見られない(参考: 遊離 N<sub>2</sub> の N-N 距離=1.0977 Å)。これら一連の結果より、鉄間を架橋している窒素分子は鉄に対して弱く配位していることが示唆された。また、鉄上の η<sup>6</sup>-arene 配位子の電子供与性が強くなるに従い、架橋窒素部位の ν<sub>N=N</sub> がやや低波数シフトしていることも併せて分かった。

### (3) 窒素分子捕捉錯体の反応性の検証

錯体(1a)と一酸化炭素を反応させたところ、架橋窒素分子の解離と共に鉄上へのCOの配位が進行し、対応する単核Fe(II)錯体(2a, b)をそれぞれ高収率で与えた。この際、鉄上のキレート型ケイ素配位子および $\eta^6$ -arene配位子を保ったまま反応は進行している。同様にPPh<sub>3</sub>と反応させると、対応する単核錯体(3a, b)が得られることも併せて見いだした(Scheme 2)。



(Scheme 2)

これらの錯体は各種NMRスペクトル、IRスペクトル、および元素分析により同定した。また、錯体(2a, 3a, 3b)の分子構造は単結晶X線構造解析により決定した。錯体(2a, 3a)のORTEP図をFigure 2に示す。

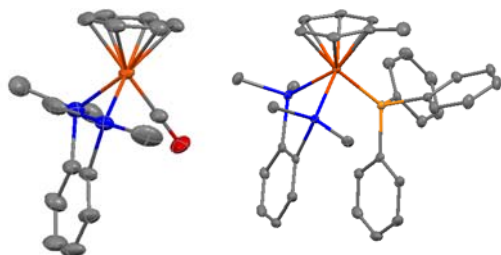
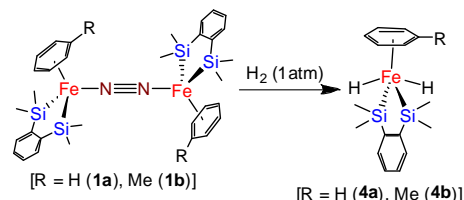


Figure 2. 錯体(2a)(左)、(3a)(右)の分子構造

これらの反応より、錯体(1)の架橋窒素分子は置換活性であることが示された。合成した錯体(2)のIRスペクトルでは、 $\nu_{\text{C=O}} = 1910\text{cm}^{-1}$  (2a)、 $1907\text{cm}^{-1}$  (2b)に観測され、キレート型ケイ素配位子骨格の強い電子供与性を反映している。また、錯体(1a, b)は水素分子とも速やかに反応し、上述の反応と同様に架橋窒素分子の置換を伴いながら反応は進行し、対応するFe(IV)ジヒドリド錯体(4a, b)をほぼ定量的に与えることも見出した。この反応においても、鉄上の $\eta^6$ -arene配位子、およびキレート型ケイ素配位子を損なうことなく反応は進行する。これまで、ハーフサンドイッチ型( $\eta^6$ -arene)Fe(II)錯体に対する、反応基質の酸化付加反応による鉄(IV)錯体の合成例はなく、ケイ素配位子を有することによる特異な反応性として興味深い。このように今回合成した錯体(1a, b)は、 $\eta^6$ -arene配位子を有するハーフサンドイッチ型骨格を有する様々なFe(II)およびFe(IV)錯体への良い前駆体として機能することが分かった。



(Scheme 3)

錯体(4a, b)は各種NMRスペクトル、IRスペクトル、および元素分析により同定した。錯体(4a)において、鉄上のヒドリド配位に帰属されるシグナルは<sup>1</sup>H NMRスペクトルで $\delta = -18.2$  ppmと非常に高磁場に観測され、H-Siの相互作用を持たない、鉄(IV)ジヒドリド錯体であることが確認された。また、ジシリルベンゼン配位子上のSiMe<sub>2</sub>に帰属されるシグナルは $\delta = 0.54$  ppmに1本の等価なシグレットとして観測された。これらのスペクトルの結果は、得られた錯体(4a)における2つのヒドリド配位子がtransに配位しており、ジシリルベンゼン骨格を含む平面上にmirror planeが存在することを示唆している。

錯体(4a)の分子構造は単結晶X線構造解析により決定した。錯体(4a)のORTEP図をFigure 3に示す。この結果、上述のスペクトルの結果より推定された構造とよい一致を示した。すなわち、鉄上に $\eta^6$ -arene配位子を有し、2つのtransに位置したヒドリド配位子とジシリルベンゼン配位子を有するfour-legged piano stool構造であることが明らかとなった。またFe-Hの距離はそれぞれ1.47(3)、1.48(2) Åであった。

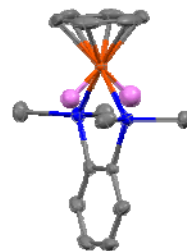
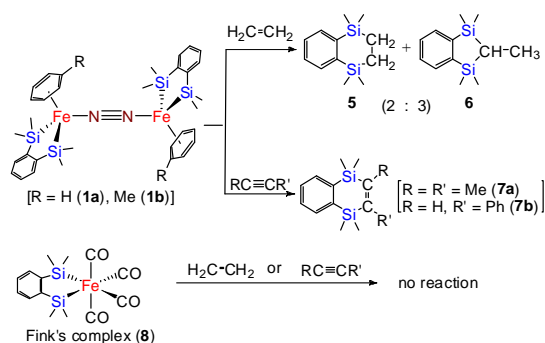


Figure 3. 錯体(4a)の分子構造

次に、不飽和有機基質として、アルケン、アルキンとの反応を検討した。まずエチレンとの反応を行った。その結果、錯体(1a, b)はいずれも室温下でエチレンと速やかに反応し、対応する二重シリル化生成物(5a)およびその異性体(5b)を生成比2:3、総収率87%で与えた。同様に錯体(1a, b)は、アルキンに対しても高い反応性を示し、2-butyne および phenylacetylene との反応でそれぞれ環状ケイ素化合物(6)、(7)をほぼ定量的に与えた(Scheme 4)。このように本研究では、鉄上にキレート型ケイ素配位子を持ち、かつ置換活

性な窒素配位子を併せ持つ鉄錯体(1a, b)を用いることで、アルケン・アルキンの二重シリル化反応の開発に成功した。この反応の達成のためには、置換活性な窒素配位子を有すること、すなわち、配位不飽和性を示す鉄錯体の構築が重要であると考えられる。実際に、以前に Fink らにより合成された、本研究と同様なキレート型ケイ素配位子を持つ配位飽和な鉄錯体( $\text{Me}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2$ ) $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (Fink's complex) (8)を用いて、エチレン、2-butyne もしくは phenylacetylene の二重シリル化を検討したところ、120 度の反応条件においても反応は全く進行せず、原料回収のみであることも別途確認している。このように、置換活性な窒素配位子を持ち配位不飽和性を示す鉄錯体を構築することで、初めて鉄錯体による二重シリル化反応の開発に成功した。同様の反応はこれまで白金など貴金属錯体による反応例しか知られておらず、本研究では世界で初めての鉄錯体による二重シリル化反応の開発に成功した。



以上、本研究では、キレート型ケイ素配位子としてジシリルベンゼンを有する鉄錯体を構築することで、2つの鉄間での窒素分子の捕捉が可能であることを明らかにした。得られた錯体において、窒素分子は鉄中心に対し弱く配位しており、置換活性であることを各種スペクトルおよび二電子供与配位子との反応より確認した。また、水素分子やアルケン・アルキンとの反応により、従来にない新しい鉄錯体の反応性を開拓することに成功した。このように、キレート型ケイ素配位子を持つ鉄錯体は、様々な基質に対し高い反応性を示すことを明らかにした。今後は、キレート型ケイ素配位子上の置換基設計などにより、より高反応性を示す鉄錯体の開発や、より強固な窒素分子の捕捉・活性化を目指した研究を展開する予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) H. Tsutsumi, Y. Sunada, H. Nagashima: "New catalyst systems for iron-catalyzed hydrosilane reduction of carboxamides" *Chem. Commun.*, **47**, 6581-6583 (2011)、査読有り (<http://dx.doi.org/10.1039/C1CC10636H>)
- (2) H. Tsutsumi, Y. Sunada, H. Nagashima: "Novel Disilaplatinacyclopentenes Bearing Dialkylsulfide Ligands: Preparation, Characterization, and Mechanistic Consideration of Hydrosilane Reduction of Carboxamides by Bifunctional Organohydrosilanes" *Organometallics*, **30**, 68-76 (2011)、査読有り (<http://dx.doi.org/10.1021/om100867f>)
- (3) Y. Sunada, T. Imaoka, H. Nagashima: "Half-Sandwich ( $\eta^6$ -Arene)iron(II) Dinitrogen Complexes Bearing a Disilaferracycle Skeleton as a Precursor for Double Silylation of Ethylene and Alkynes" *Organometallics*, **29**, 6157-6160 (2010)、査読有り (<http://dx.doi.org/10.1021/om100889w>)

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 中西崇一郎・砂田祐輔・河村充展・甲斐英知・笹本茜・小池展行・早川均・金仁華・永島英夫: "トリアザシクロノナン配位子を有する単核鉄錯体の合成と原子移動型ラジカル重合反応活性の相関" 日本化学会 第 9 2 春季年会 (2012 年 3 月 26 日) 神奈川
- (2) 井上諒子、砂田祐輔、永島英夫: "ルテニウムカルボニル錯体によるアミド化合物のヒドロシラン還元" 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム (2011 年 10 月 21 日) 兵庫
- (3) 砂田祐輔、今岡剛、永島英夫: "配位不飽和性を示すキレート型ケイ素配位子を持つ鉄錯体の開発" 錯体化学会 第 61 回討論会 (2011 年 9 月 19 日) 岡山
- (4) 堤大典、砂田祐輔、永島英夫: "高活性鉄 7 核カルボニル錯体によるアミド化合物の還元反応" 第 58 回有機金属化学討論会 (2011 年 9 月 8 日) 愛知
- (5) 砂田祐輔、今岡剛、永島英夫: "ジシラメタラサイクル骨格を有する( $\eta^6$ -arene)Fe(IV)ジヒドリド錯体の合成と arene 交換反応" 日本化学会 第 91 春季年会 (2011 年 3 月 28 日) 神奈川
- (6) Yusuke Sunada, Tsuyoshi Imaoka, Hideo Nagashima : " Dinuclear half-sandwich ( $\eta^6$ -arene)Fe(II) dinitrogen complexes having a disilametallacycle skeleton" *The International*

Chemical Congress of Pacific Basin Societies  
(Pacifichem 2010)(2010年12月16日)Honolulu,  
Hawaii, USA

(7) 今岡剛、砂田祐輔、永島英夫：“ジシラメ  
タラサイクル骨格を持つ窒素架橋二核鉄錯  
体の合成と反応” 第14回ケイ素化学協会シ  
ンポジウム (2010年11月19日) 神奈川

(8) 砂田祐輔：“近接 Si-H 基の協同効果を利用  
した鉄錯体・触媒反応の開発” 第22回  
若手研究者のためのセミナー (2010年11月  
13日) 福岡

(9) Yusuke Sunada, Tsuyoshi Imaoka, Hideo  
Nagashima : “ ( $\eta^6$ -arene)Fe(II) Dinitrogen  
Complexes Bearing A Disilametallacycle  
Skeleton: Synthesis, Structure, and Thier Unique  
Reactivities” 24th International Conference on  
Organometallic Chemistry (2010年7月22日)  
Taipei, Taiwan

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

砂田 祐輔 (SUNADA YUSUKE)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：70403988

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし